

Синтез и исследование структурно-механических свойств гелей ZnO

А. В. Блинов, В. А. Кравцов, А. В. Серов, А. А. Кравцов, Е. В. Момот

Исследовано влияние параметров синтеза на структурно-механические свойства гелей ZnO. В качестве значимых параметров синтеза выбраны концентрация прекурсора, температура, продолжительность синтеза и pH геля. Экспериментальные данные обработаны с применением стандартных методов дисперсионного, регрессионного и корреляционного анализа. Получены графические зависимости, характеризующие влияние каждого из выбранных переменных параметров на динамическую вязкость гелей ZnO. Рассмотрены возможные формы существования цинка в процессе синтеза, а также оптимальные параметры синтеза гелей ZnO.

Ключевые слова: ZnO, золь-гель метод, реологические свойства, нейронный сети, многофакторный эксперимент.

Введение

В настоящее время золь-гель технология является наиболее простой и экономически оправданной для получения ряда наноматериалов. Ключевым этапом золь-гель метода является стадия перехода золя в гель. Для получения стабильных и устойчивых связнодисперсных систем — гелей — необходимо иметь представление о зависимости их структурно-механических свойств от параметров синтеза [1, 2].

Наноструктуры ZnO, полученные, в частности, золь-гель методом, входят в число наиболее перспективных и исследуемых оксидных наноматериалов. Основные направления применения наноразмерного ZnO и его композитов — антимикробные агенты, химические сенсоры, катализаторы, проводящие покрытия и т.д. [3–6].

Существует много работ, посвященных исследованию структуры и свойств наноразмерного ZnO, полученного золь-гель методом, однако ранее не проводили анализ зависимости реологических свойств геля от параметров синтеза с использованием нейросетевых алгоритмов. Такой подход позволяет определить оптимальные параметры синтеза после проведения минимального количества экспериментов.

Цель настоящей работы — исследование влияния параметров синтеза на реологические свойства комплексных гелей оксида цинка.

Методика эксперимента

Гели ZnO синтезировали золь-гель методом [7] (осадитель — 25 %-й раствор аммиака), включающим следующие этапы:

1. Растворение ацетата цинка в дистиллированной воде;
2. Синтез золя оксида цинка;
3. Гелеобразование;
4. Центрифугирование полученного геля и его отмывка дистиллированной водой;
5. Сушка геля при определенной температуре.

Химические процессы, протекающие при синтезе гелей оксида цинка, схематично представлены на рис. 1.

Суть происходящих процессов состоит в следующем: при добавлении раствора аммиака к водному раствору ацетата цинка до pH 7 происходит образование геля гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который при повышении pH до 7,85 – 8 переходит в оксид цинка

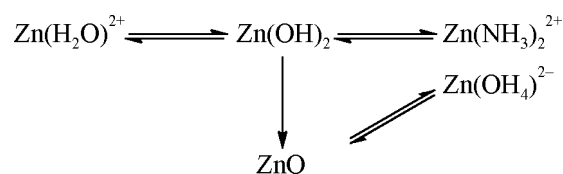


Рис. 1. Схема химических превращений, протекающих при синтезе комплексных гелей оксида цинка.

ZnO. При дальнейшем добавлении раствора аммиака и повышении pH реакционной среды гидроксид и оксид цинка начинают растворяться с образованием amino- и гидроксокомплексов цинка $Zn(NH_3)_2^{2+}$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$ [8]. Можно заключить, что гели оксида цинка, синтезируемые при осаждении аммиаком из растворимых солей цинка, содержат в своем составе помимо сформированной фазы оксида и гидроксида цинка различные комплексные соединения цинка (амино- и гидроксокомплексы).

Измерение динамической вязкости гелей осуществляли на реовискозиметре Гепплера [9]. Вязкость рассчитывали по следующим формулам:

$$\eta = \frac{PtK \cdot 30}{S},$$

$$\eta = PtK_0,$$

где P — нагрузка, гс/см²; t — время прохождения пути шаром, с; K, K_0 — константы прибора; S — путь, пройденный шаром, мм.

Предварительные эксперименты и анализ литературных данных позволили выявить факторы (переменные параметры), оказывающие наибольшее влияние на процесс синтеза гелей оксида цинка [10–13]. В качестве переменных параметров были выбраны:

1. Молярная концентрация ацетата цинка, C , М;
2. Активная кислотность реакционной среды (pH);
3. Продолжительность синтеза, τ , мин;
4. Температура реакционной среды, t , °C.

Переменные параметры в ходе экспериментов принимали значения, указанные в табл. 1.

Для синтеза гелей ZnO с различными пара-

Таблица 1

Уровни варьирования основных переменных параметров

Наименование параметров	Обозначение параметра	Уровни варьирования переменных			
$C((CH_3COO)_2Zn)$, М	x_1	0,1	0,2	0,3	0,4
pH	x_2	7	7,5	8	8,5
τ , мин	x_3	5	10	15	20
t , °C	x_4	20	30	40	50

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента

№ эксперимента	Параметры	№ эксперимента	Параметры	№ эксперимента	Параметры
1	$a_1b_1c_1d_1$	7	$a_2b_3c_4d_1$	13	$a_4b_1c_4d_2$
2	$a_1b_2c_2d_2$	8	$a_2b_4c_3d_2$	14	$a_4b_2c_3d_1$
3	$a_1b_3c_3d_3$	9	$a_3b_1c_3d_4$	15	$a_4b_3c_2d_4$
4	$a_1b_4c_4d_4$	10	$a_3b_2c_4d_3$	16	$a_4b_4c_1d_3$
5	$a_2b_1c_2d_3$	11	$a_3b_3c_1d_2$		
6	$a_2b_2c_1d_4$	12	$a_3b_4c_2d_1$		

метрами была создана матрица планирования эксперимента. Выходным параметром являлась динамическая вязкость гелей оксида цинка — Y , мПа·с. Матрица планирования была получена методом греко-латинских квадратов [14] (табл. 2).

Результаты и их обсуждение

Обработку экспериментальных данных проводили методами дисперсионного, регрессионного и корреляционного анализа. Были получены зависимости динамической вязкости гелей от выбранных переменных факторов. С целью автоматизации расчетов при выявлении грубых ошибок, оценке дисперсий, определении адекватности коэффициентов и выведенных уравнений использовали программный пакет Statistica 8.0. При обработке данных оценку регрессионных зависимостей вели по коэффициенту детерминации R^2 . Близкие к единице значения коэффициента свидетельствовали о достоверной аппроксимации имеющихся данных линией регрессии и о возможности построения качественного прогноза [14, 15].

В результате обработки экспериментальных данных выведены регрессионные зависимости для исследуемых показателей, отражающие влияние факторов и межфакторных взаимодействий. Выведенные уравнения адекватно описывают процесс.

Кроме этого, полученные результаты были обработаны с использованием пакета прикладных программ Statistica Neural Networks v.4.0e.

Работа сети состоит в преобразовании входного вектора X в выходной вектор Y , причем это преобразование задается весами сети.

Таблица 3

Численные значения переменных параметров и значения функции отклика

Номер эксперимента	a	b	c	d	Вязкость, мПа·с
1	0,1	7,0	5	20	1,658
2	0,1	7,5	10	30	2,019
3	0,1	8,0	15	40	1,931
4	0,1	8,5	20	50	2,956
5	0,2	7,0	10	40	2,809
6	0,2	7,5	5	50	8,061
7	0,2	8,0	20	20	4,422
8	0,2	8,5	15	30	2,081
9	0,3	7,0	15	50	7,255
10	0,3	7,5	20	40	10,535
11	0,3	8,0	5	30	66,00
12	0,3	8,5	10	20	4,606
13	0,4	7,0	20	30	13,20
14	0,4	7,5	15	20	6,633
15	0,4	8	10	50	44,333
16	0,4	8,5	5	40	34,238

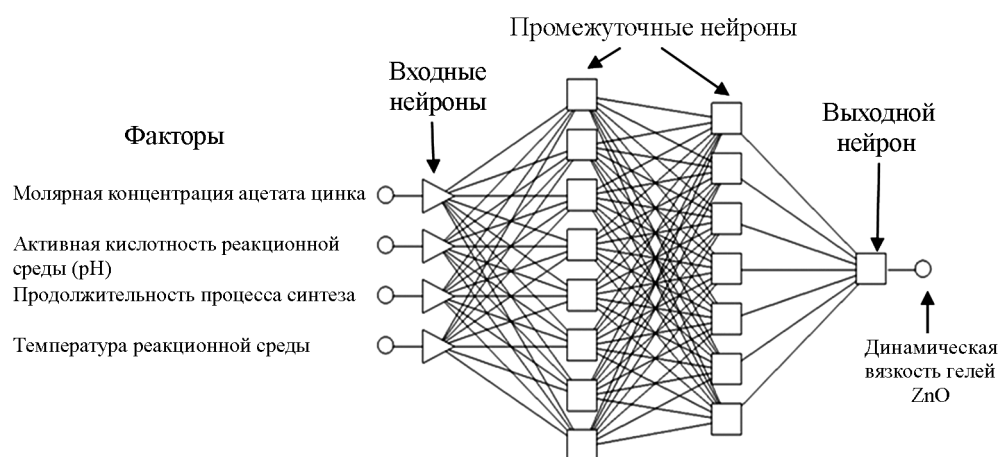


Рис. 2. Многослойный персептрон.

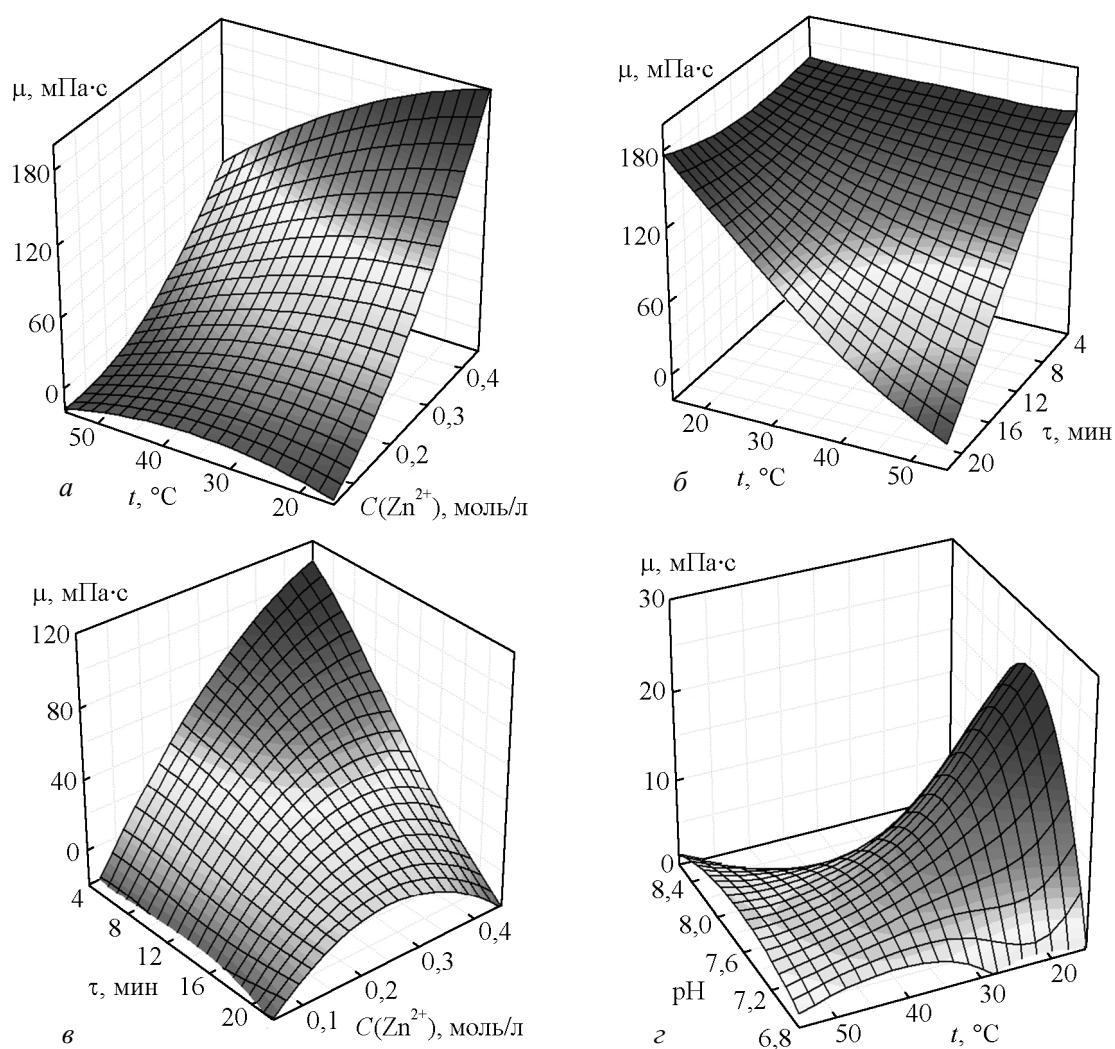


Рис. 3. Поверхность отклика выходного параметра Y_v (динамическая вязкость геля ZnO) в зависимости от: а — концентрации ацетата цинка и температуры реакционной среды, б — температуры реакционной среды и продолжительности синтеза, в — концентрации ацетата цинка и продолжительности синтеза, г — активной кислотности и температуры реакционной среды.

После проведения всех экспериментов в соответствии с матрицей планирования были получены значения функции отклика (динамической вязкости гелей ZnO).

Численные значения переменных параметров и выходных данных для каждого экспериментов представлены в табл. 3.

На начальном этапе анализа полученных экспериментальных данных была создана нейронная сеть, то есть многослойный персептрон с четырьмя входными переменными и одной выходной переменной — функцией, представленный на рис. 2.

В результате математической обработки экспериментальных данных были получены зависимости вязкости гелей оксида цинка от различных параметров синтеза.

На рис. 3а представлена поверхность отклика выходного параметра Y_b (динамическая вязкость гелей ZnO) в зависимости от концентрации ацетата цинка и температуры реакционной среды при прочих оптимальных условиях.

Анализ рис. 3а показывает, что вязкость гелей оксида цинка растет практически линейно при увеличении концентрации ацетата цинка и понижении температуры реакционной среды и, наоборот, падает практически до значения динамической вязкости чистого растворителя (воды), при уменьшении $C(\text{Zn}^{2+})$ и увеличении температуры. Также в процессе выполнения эксперимента отмечено, что при температурах выше 40 °С структура гелей ZnO разрушалась с образованием хлопьевидного аморфного осадка. Данный факт позволяет сделать вывод, что гели ZnO являются термически неустойчивыми. Предполагается, что это связано с участием в формировании структуры геля не только наночастиц ZnO, но и таких производных цинка, как гидроксиацетатные комплексы и гидроксиды, которые при температуре выше 40 °С начинают разрушаться, что приводит к нарушению пространственной структуры всего геля [16].

Анализ графической зависимости динамической вязкости геля от температуры реакционной среды и продолжительности синтеза (рис. 3б) дает возможность предположить, что наиболее устойчивые гели ZnO формируются при $t = 20 \pm 5$ °С, а гели, подвергшиеся термическому воздействию во время синтеза, через некоторое время полностью разрушаются.

На рис. 3в представлена поверхность отклика выходного параметра Y_b (динамическая вязкость геля ZnO) в зависимости от концентрации ацетата цинка в реакционной среде и времени синтеза.

Анализ данной графической зависимости показывает, что динамическая вязкость гелей оксида цинка в начальный момент времени растет практи-

чески прямо пропорционально увеличению концентрации ионов цинка $C(\text{Zn}^{2+})$ в исходной реакционной смеси. Следует отметить, что значение динамической вязкости гелей ZnO, полученных при $C(\text{Zn}^{2+}) = (0,05 \div 0,2)$ М практически не меняется со временем, а при $C(\text{Zn}^{2+}) = (0,25 \div 0,45)$ М — резко уменьшается, из чего можно заключить, что пространственная структура таких гелей нестабильна во времени.

На рис. 3г представлена поверхность отклика выходного параметра Y_b (динамическая вязкость геля ZnO) в зависимости от активной кислотности и температуры реакционной среды.

Представленная графическая зависимость (рис. 3г) подтверждает ранее полученные поверхности отклика и показывает влияние на процесс синтеза геля оксида цинка еще одного фактора — pH. Анализ рис. 3г показывает, что наиболее вязкие гели ZnO образуются при низкой температуре и при $\text{pH} \approx 8$. Этот факт объясняется тем, что полное осаждение ионов цинка происходит только при $\text{pH} = 8$ [2]. Так, при $\text{pH} < 8$ в реакционной массе еще присутствуют ионы Zn^{2+} , а при $\text{pH} > 8$ оксид, гидроксид и различные ацетатные аквакомплексы цинка начинают растворяться с образованием цинкатных анионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ [17–19].

Выводы

Получены экспериментальные данные, математическая обработка которых, с помощью нейронных сетей позволила изучить влияние различных факторов на структурно-механические свойства гелей оксида цинка.

Наиболее устойчивые комплексные гели ZnO формируются при комнатной температуре (20–25 °С), $\text{pH} = 8$ и молярной концентрации цинка $C(\text{Zn}^{2+}) = (0,05 \div 0,2)$ М.

Литература

1. Sun D., Wong M., Sun L., Li Y., Miyatake N., Sue H.-J. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol. *Sol-Gel Sci. Technol.*, 2007, v. 43, no. 2, p. 237 – 243.
2. Liang Y., Tian Z., Liu Y., Liu H. Sol-gel Synthesis and Photocatalytic Properties of the Nano-ZnO Network. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2011, v. 9, no. 1.
3. Chung Y., Ba-Abbad M., Mohammad A., Hairom N., Benamor A. Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol-gel method: Taguchi design optimization. *Mater. Des.*, 2015, v. 87, p. 780 – 787.
4. Wang X., Wang R., Peng C., Sun W., Sun Y. Rheological property and drying mechanism of thermoresponsive

- gelcasting of ZnO. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2015, v. 25, no. 8, p. 2789 – 2796.
5. Hasnidawani J., Azlina H., Norita H., Bonnia N., Ratim S., Ali E. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. Procedia Chem., 2016., v. 19, p. 211 – 216.
6. Ungula J., Dejene B. Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method. Phys. B Condens. Matter., 2016, v. 480, pp. 26 – 30.
7. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрОРАН, 1998, 258 с.
8. Блинов А.В., Кравцов А.А., Ясная М.А., Русанов А.Ю., Момот Е.В. Влияние температурной обработки на структуру и состав наноразмерного ZnO, полученного золь-гель методом. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2015, № 7, с. 123 – 129.
9. Инихов Г.С., Брио Н.П. Методы анализа молока и молочных продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1971, 422 с.
10. Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Imai H. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, v. 29, no. 2, p. 71 – 79.
11. Баранов А.Н., Капитанова О.О. Синтез нанокм-позитов ZnO/MgO из спиртовых растворов. Журнал неорганической химии, 2008, т. 53, № 9, с. 1464 – 1469.
12. Kundu T., Karak N., Barik P., Saha S. Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Chemical Method Using Poly (VinylAlcohol)(PVA) as Capping Agent. NCRAMT-2011, Haldia, India, 24 – 26 July, v. 1, p. 19 – 24.
13. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978, 319 с.
14. Грачев Ю.П. Математические методы планирования экспериментов. М.: Пищевая промышленность, 1979, 200 с.
15. Назаров А.В. Нейросетевые алгоритмы прогнозирования и оптимизации систем. СПб: Наука и техника, 2003, 384 с.
16. Yadav B.C., Yadav R.C., Dubey G.C. Optical humidity sensing behaviour of sol-gel processed nanostructured ZnO films. Opt. Appl., 2009, v. XXXIX, no. 3, p. 617 – 627.
17. Baranov A.N., Panin G.N., Kang T.W., Oh Y.-J. Growth of ZnO nanorods from a salt mixture. Nanotechnology, 2005, v. 16, no. 9, p. 1918 – 1923.
18. Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies. Mater. Res. Bull., 1993, v. 28, no. 12, p. 1303 – 1310.
19. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием различных подложек. Перспективные материалы, специальный выпуск № 6, 2008, с. 30 – 34.
- particles in methanol. Sol-Gel Sci. Technol., 2007, vol. 43, no. 2, pp. 237 – 243.
2. Liang Y., Tian Z., Liu Y., Liu H. Sol-gel Synthesis and Photocatalytic Properties of the Nano-ZnO Network. Int. J. Chem. React. Eng., 2011, vol. 9, no. 1.
3. Chung Y., Ba-Abbad M., Mohammad A., Hairom N., Benamor A. Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol-gel method: Taguchi design optimization. Mater. Des., 2015, vol. 87, pp. 780 – 787.
4. Wang X., Wang R., Peng C., Sun W., Sun Y. Rheological property and drying mechanism of thermoresponsive gelcasting of ZnO. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2015, vol. 25, no. 8, pp. 2789 – 2796.
5. Hasnidawani J., Azlina H., Norita H., Bonnia N., Ratim S., Ali E. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. Procedia Chem., 2016., vol. 19, pp. 211 – 216.
6. Ungula J., Dejene B. Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method. Phys. B Condens. Matter., 2016, vol. 480, pp. 26 – 30.
7. Gusev A.I. Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svoystva [Nanocrystalline materials: obtaining methods and properties]. Ekaterinsburg, UrORAN Publ., 1998, 258 p.
8. Blinov A.V., Kravtsov A.A., Yasnaya M.A., Rusanov A.Yu., Momot E.V. Vliyanie temperaturnoj obrabotki na strukturu i sostav nanorazmernogo ZnO, poluchennogo zol'-gel' metodom [Influence of temperature treatment on structure and content of nanosize ZnO obtained by sol-gel method]. Fiziko-khimicheskie aspekty izuchenija klasterov, nanostruktur i nanomaterialov – Physicochemical aspects of clusters, nanostructures and nanomaterials study, 2015, no. 7, pp. 123 – 129.
9. Inikhov G.S., Brio N.P. Metody analiza moloka i molochnykh produktov [Analysis methods for milk and dairy products]. Moscow, Pishhevaya promyshlennost' Publ., 1971, 422 p.
10. Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Imai H. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, vol. 29, no. 2, p. 71 – 79.
11. Baranov A.N., Kapitanova O.O. Sintez nanokompozitov ZnO/MgO iz spirtovykh rastvorov [ZnO/MgO nanocomposites synthesis from alcohol solutions]. Zhurnal neorganicheskoy khimii – Inorganic chemistry journal, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 1464 – 1469.
12. Kundu T., Karak N., Barik P., Saha S. Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Chemical Method Using Poly (VinylAlcohol)(PVA) as Capping Agent. NCRAMT-2011, Haldia, India, 24 – 26 July, vol. 1, pp. 19 – 24.
13. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimizaciya eksperimentov v khimii i khimicheskoy tekhnologii [Experiments optimization in chemistry and chemical technology]. Moscow, Vysshaya shkola publ., 1978, 319 p.
14. Grachev Yu.P. Matematicheskie metody planirovaniya eksperimentov [Math methods of experiment scheduling]. Moscow, Pishhevaya promyshlennost' Publ., 1979, 200 p.
15. Nazarov A.V. Nejrosetevye algoritmy prognozirovaniya i optimizacii sistem [Neural network algorithms of systems

References

1. Sun D., Wong M., Sun L., Li Y., Miyatake N., Sue H.-J. Purification and stabilization of colloidal ZnO nano-

- prediction and optimization]. Saint-Petersburg, Nauka i tekhnika Publ., 2003, 384 p.
16. Yadav B.C., Yadav R.C., Dubey G.C. Optical humidity sensing behaviour of sol-gel processed nanostructured ZnO films. *Opt. Appl.*, 2009, vol. XXXIX, no. 3, pp. 617 – 627.
17. Baranov A.N., Panin G.N., Kang T.W., Oh Y.-J. Growth of ZnO nanorods from a salt mixture. *Nanotechnology*, 2005, vol. 16, no. 9, pp. 1918 – 1923.
18. Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M.S, Shah D.O. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies. *Mater. Res. Bull.*, 1993, vol. 28, no. 12, pp. 1303 – 1310.
19. Lebedev V.A., Churagulov B.R. Gidrotermal'nyj sintez nanostruktur oksida cinka s ispol'zovaniem razlichnykh podlozhek [Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanostructures using various substrates]. *Perspektivnye materialy — Perspective materials* (in Russ), special issue no. 6, 2008, pp. 30 – 34.

Статья поступила в редакцию 14.04.2016 г.

Блинов Андрей Владимирович — ФГАОУ ВПО “Северо-Кавказский федеральный университет” (355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2), аспирант, инженер, специалист в области материаловедения наноматериалов. E-mail: blinov.a@mail.ru

Кравцов Виталий Александрович — ФГАОУ ВПО “Северо-Кавказский федеральный университет” (355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2), магистрант, специалист в области биологически активных наноматериалов. E-mail: craftsoe@gmail.com.

Серов Александр Владимирович — ФГАОУ ВПО “Северо-Кавказский федеральный университет” (355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2), доктор технических наук, доцент, электроники и нанотехнологий, специализируется в области биологически активных наноматериалов. E-mail: sav@ncstu.ru.

Кравцов Александр Александрович — ФГАОУ ВПО “Северо-Кавказский федеральный университет” (355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2), аспирант, специалист в области наноматериалов электронной техники. E-mail: sanua-kravtsov@yandex.ru

Момот Елена Владимировна — ФГАОУ ВПО “Северо-Кавказский федеральный университет” (355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2), магистрант, специализируется в области физической химии. E-mail: blinov.a@mail.ru.

Synthesis and investigation of ZnO gels rheology

A. V. Blinov, V. A. Kravtsov, A. V. Serov, A. A. Kravtsov, E. V. Momot

The impact of synthesis parameters on ZnO gels rheology was studied. Precursor concentration, temperature and duration of synthesis and gel pH were selected as significant parameters. Experimental data were processed by means of generally adopted methods of dispersion, regression and correlation analysis. Several relations determining influence of each chosen variable parameter on ZnO gels shear viscosity were obtained. Probable presence of different Zn compounds during the synthesis and optimal synthesis parameters are discussed.

Keywords: ZnO, sol-gel method, rheological properties, neural networks, multifactorial experiment.

Blinov Andrey Vladimirovich — North-Caucasus Federal University (355029 Stavropol, 2 Kulakova Ave.), PhD, engineer of Nanomaterials Technology department, Institute of Electric Power Engineering, Electronics and Nanotechnologies, specialist in nanomaterials science. E-mail: blinov.a@mail.ru

Kravtsov Vitaly Aleksandrovich — North-Caucasus Federal University (355029 Stavropol, 2 Kulakova Ave.), postgraduate, specializes in bioactive nanomaterials. E-mail: craftsoe@gmail.com.

Serov Aleksandr Vladimirovich — North-Caucasus Federal University (355029 Stavropol, 2 Kulakova Ave.), Ph.D., associate professor of Nanomaterials Technology department, Institute of Electric Power Engineering, Electronics and Nanotechnologies, expert in bioactive nanomaterials. E-mail: sav@ncstu.ru

Kravtsov Aleksander — North-Caucasus Federal University (355029 Stavropol, 2 Kulakova Ave.), PhD, specialist in the field of nanomaterials in electronics.

Momot Elena — North-Caucasus Federal University (355029 Stavropol, 2 Kulakova Ave.), postgraduate, specializes in physical chemistry. E-mail: blinov.a@mail.ru.